

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2000-90738

(P 2000-90738A)

(43) 公開日 平成12年3月31日(2000. 3. 31)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 B	3/08	H 0 1 B	3/08 A
C 0 8 F	2/50	C 0 8 F	2/50
G 0 3 F	7/004	G 0 3 F	7/004 5 0 1
	7/032		7/032
H 0 1 J	9/02	H 0 1 J	9/02 F
審査請求	未請求	請求項の数 9	O L (全 1 1 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-260433

(22) 出願日 平成10年9月14日(1998. 9. 14)

(71) 出願人 591021305

太陽インキ製造株式会社

東京都練馬区羽沢二丁目7番1号

(72) 発明者 伊藤 秀之

埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地 太

陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

(72) 発明者 小島 秀明

埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地 太

陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

(74) 代理人 100097135

弁理士 ▲吉▼田 繁喜

(54) 【発明の名称】 感光性ガラスペースト組成物及びそれを用いた焼成物パターン形成方法

(57) 【要約】

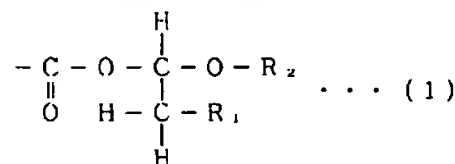
【課題】 粘度安定性に優れ、高い解像性を示し、高精細な焼成物パターンを形成できる感光性ガラスペースト組成物及び焼成物パターン形成方法を提供する。

【解決手段】 組成物は、(A) 側鎖に下記一般式

(1) で表わされる基を2個以上有する重量平均分子量1,000~50,000の重合体、(B) 光重合開始剤、(C) 加熱により酸を発生する化合物、(D) 光重合性モノマー、(E) 希釈溶剤、(F) ガラスフリット、あるいはさらに(G) セラミック粉末、黒色顔料、*

*導電性金属粉等の無機粉体を含有する。該組成物を基板に塗布し、加熱乾燥してタックフリーの塗膜を形成すると同時に酸を発生させ、上記重合体(A)の側鎖を脱ブロック化させてカルボン酸を発現させた後、活性エネルギー線を選択的に照射し、非照射部の塗膜をアルカリ水溶液で現像して除去し、焼成する。あるいは、活性エネルギー線照射後に塗膜を加熱し、カルボン酸を発現させることもできる。

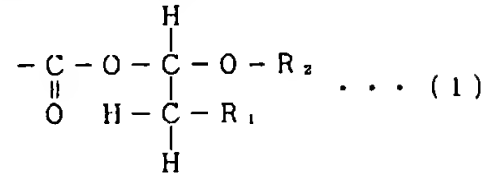
【化1】



ここで、R₁は 水素原子を表わし、R₂は炭素数1~18のアルキル基又はそれらの水素原子が炭素数1~6のアルコキシル基で置換された基を表わし、R₁とR₂は互いに結合して複素環を形成していてもよい。

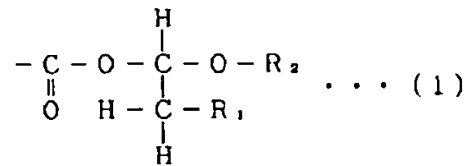
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 側鎖に下記一般式 (1) で表わされる基を 2 個以上有する重量平均分子量 1,000～50,000 の重合体、(B) 活性エネルギー線の照射によりラジカルを発生する化合物、(C) 加熱により酸を*



ここで、R₁ は 水素原子を表わし、R₂ は炭素数 1～18 のアルキル基又はそれらの水素原子が炭素数 1～6 のアルコキシル基で置換された基を表わし、R₁ と R₂ は互いに結合して複素環を形成していてもよい。

【請求項 2】 (A) 側鎖に下記一般式 (1) で表わされる基を 2 個以上有する重量平均分子量 1,000～50,000 の重合体、(B) 活性エネルギー線の照射によりラジカルを発生する化合物、(C) 加熱により酸を発生する化合物、(D) 光重合性モノマー、(E) 希釈※20



ここで、R₁ は 水素原子を表わし、R₂ は炭素数 1～18 のアルキル基又はそれらの水素原子が炭素数 1～6 のアルコキシル基で置換された基を表わし、R₁ と R₂ は互いに結合して複素環を形成していてもよい。

【請求項 3】 前記無機粉体 (G) として、セラミック粉末、黒色顔料及び導電性金属粉の少なくとも 1 種を含有することを特徴とする請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 4】 前記重合体 (A) が、固形分酸価が 60～300 mg KOH/g のポリカルボン酸樹脂のカルボキシル基を、前記一般式 (1) に示すような基にブロック化した樹脂であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5】 前記ポリカルボン酸樹脂が、アクリル酸もしくはメタクリル酸 8～40 重量%と他の単量体との共重合樹脂であることを特徴とする請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 6】 前記ポリカルボン酸樹脂のカルボキシル基をブロック化するための反応化合物が、沸点が 30～200℃のモノビニルエーテル化合物であることを特徴とする請求項 4 又は 5 に記載の組成物。

【請求項 7】 前記ガラスフリット (F) がガラス転移点 300～550℃のガラスフリットであり、前記黒色顔料が Cu、Fe、Cr、Mn、Co の酸化物の 2 種以上を主成分として含む金属酸化物顔料であり、該金属酸

*発生する化合物、(D) 光重合性モノマー、(E) 希釈溶剤、及び (F) ガラスフリットを含有することを特徴とするアルカリ現像型の感光性ガラスペースト組成物。

【化 1】

※溶剤、(F) ガラスフリット、及び (G) 上記ガラスフリット以外の無機粉体を含有することを特徴とするアルカリ現像型の感光性ガラスペースト組成物。

【化 2】

化物顔料を上記ガラスフリット (F) 100 重量部当たり 3～50 重量部含有することを特徴とする請求項 3 乃至 6 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 8】 前記請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載の感光性ガラスペースト組成物を基板に塗布する工程、該塗布層を加熱乾燥してタックフリーの塗膜を形成すると同時に酸を発生させ、前記重合体 (A) の側鎖を脱ブロック化させてカルボン酸を発現させる工程、該塗膜に活性エネルギー線を選択的に照射する工程、非照射部の塗膜をアルカリ水溶液で現像して除去する工程、及び現像後のパターンを焼成する工程を含むことを特徴とする焼成物パターン形成方法。

【請求項 9】 前記請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載の感光性ガラスペースト組成物を基板に塗布する工程、該塗布層を加熱乾燥してタックフリーの塗膜を形成する工程、該塗膜に活性エネルギー線を選択的に照射する工程、照射後に塗膜を加熱し、前記重合体 (A) の側鎖を脱ブロック化させてカルボン酸を発現させる工程、非照射部の塗膜をアルカリ水溶液で現像して除去する工程、及び現像後のパターンを焼成する工程を含むことを

特徴とする焼成物パターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルカリ現像型でネガ型の感光性ガラスペースト組成物及びそれを用いたプラズマディスプレイパネル（PDP）の隔壁パターン、導体回路パターン、ブラックマトリックスパターンや、種々の誘電体パターンなどの焼成物パターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】PDPはプラズマ放電による発光を利用して映像や情報の表示を行う平面ディスプレイであり、パネル構造、駆動方法によってDC型とAC型に分類される。PDPによるカラー表示の原理は、リブ（隔壁）によって離間された前面ガラス基板と背面ガラス基板に形成された対向する両電極間のセル空間（放電空間）内でプラズマ放電を生じさせ、各セル空間内に封入されているHe、Xe等のガスの放電により発生する紫外線で背面ガラス基板内面に形成された蛍光体を励起し、3原色の可視光を発生させるものである。各セル空間は、DC型PDPにおいては格子状のリブにより区画され、一方、AC型PDPにおいては基板面に平行に列設されたリブにより区画されるが、いずれにおいてもセル空間の区画は、リブによりなされている。

【0003】図1は、フルカラー表示の3電極構造の面放電方式PDPの構造例を示している。前面ガラス基板1の下面には、放電のための透明電極3a又は3bと該透明電極のライン抵抗を下げるためのバス電極4a又は4bとから成る一対の表示電極2a、2bが形成されている。これらの表示電極2a、2bの上には、電荷を蓄積するための透明誘電体層5（低融点ガラス）が印刷、焼成によって形成され、その上に保護層（MgO）6が蒸着されている。保護層6は、表示電極の保護、放電状態の維持等の役割を有している。

【0004】一方、背面ガラス基板11の上には、放電空間を区画するストライプ状のリブ（隔壁）12と各放電空間内に配されたアドレス電極（データ電極）13が所定のピッチで形成されている。また、各放電空間の内面には、赤（14a）、青（14b）、緑（14c）の3色の蛍光体膜が規則的に配されている。フルカラー表示においては、前記のように赤、青、緑の3原色の蛍光体膜で1つの画素が構成される。上記PDPでは、一対の表示電極2aと2bの間に交流のパルス電圧を印加し、同一基板上の電極間で放電させるので、「面放電方式」と呼ばれている。また、放電により発生した紫外線は背面基板11の蛍光体膜14a、14b、14cを励起し、発生した可視光を前面基板1の透明電極3a、3bを透して見る構造となっている（反射型）。

【0005】従来、プラズマディスプレイパネルの隔壁の形成には、ガラスペーストを用いてスクリーン印刷法

によるパターンニングが一般的に行われていた。しかし、スクリーン印刷法によるパターン形成では、熟練を要し、また印刷時における掠れや滲み、スクリーンの伸縮に起因する位置合わせ精度の低下等の問題があり、歩留まりが低く、プラズマディスプレイパネルの大画面化及び高精細化への対応が困難になってきた。

【0006】そこで、スクリーン印刷法に代わり得るリブ形成方法として、フォトリソグラフィ法が提案されている（例えば、特開平1-296534号、特開平2-165538号、特開平5-342992号参照）。フォトリソグラフィ法とは、紫外線硬化型ガラスペースト材料を基板上にコーティングし、露光、現像によってパターンを形成するものである。さらに紫外線硬化時におけるハレーションを防止するために、ガラスペーストに黒色顔料を添加することも提案されている（特開平6-144871号参照）。フォトリソグラフィ法として有用な手段であるアルカリ現像タイプにするためには、カルボキシル基と不飽和二重結合を共に有する高分子化合物や、これらの官能基を別個に有するポリマー、モノマー等を光重合開始剤と共にガラスペーストに添加し、ネガ型の感光性組成物にすることが一般的に知られている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、ネガ型感光性ガラスペーストの問題点として、塩基性のガラス粉末とカルボキシル基を有する高分子化合物を混合すると短時間で増粘するという粘度安定性の問題がある。そのため、特開平9-222723号では有機酸を加えて増粘を防ぎ、また、特開平9-218509号ではリン酸を加えることを提案している。しかし、いずれもガラスペーストにカルボキシル基を有する高分子化合物以外に酸性成分を加えるため、アルカリ現像時に光硬化部の耐現像性が低下するという問題がある。さらに、塩基性ガラス微粒子の表面と酸性成分が経時的に反応するため、解像性が安定しにくいといった問題がある。

【0008】本発明は、前記のような従来技術の問題点に鑑みなされたものであり、その基本的な目的は、極めて多量にガラスフリットや無機微粉体を含有しても保存安定性（粘度安定性）に優れると共に、高い解像性を示し、またアルカリ現像時に光硬化部が優れた耐現像性を示し、高精細、高アスペクト比の焼成物パターンを形成できるアルカリ現像型のネガ型感光性ガラスペースト組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、上記のような感光性ガラスペースト組成物から、フォトリソグラフィ技術により作業性、生産性良く高精細な隔壁パターンや導体回路パターン、誘電体パターンなどの焼成物パターンを形成できる方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明の第一の側面によれば、アルカリ現像型の感

10

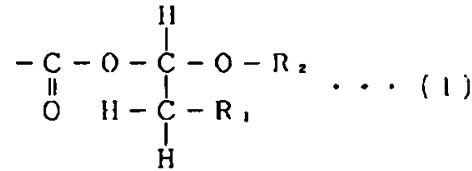
20

30

40

50

光性ガラスペースト組成物が提供され、その第一の態様は、(A) 側鎖に下記一般式 (1) で表わされる基を 2 個以上有する重量平均分子量 1,000~50,000 の重合体、(B) 活性エネルギー線の照射によりラジカルを発生する化合物、(C) 加熱により酸を発生する化*



ここで、R₁ は 水素原子を表わし、R₂ は炭素数 1~18 のアルキル基又はそれらの水素原子が炭素数 1~6 のアルコキシル基で置換された基を表わし、R₁ と R₂ は互いに結合して複素環を形成していてもよい。

【0010】また、第二の態様は、(A) 側鎖に前記一般式 (1) で表わされる基を 2 個以上有する重量平均分子量 1,000~50,000 の重合体、(B) 活性エネルギー線の照射によりラジカルを発生する化合物、

(C) 加熱により酸を発生する化合物、(D) 光重合性モノマー、(E) 希釈溶剤、(F) ガラスフリット、及び (G) 上記ガラスフリット以外の無機粉体を含有することを特徴とするアルカリ現像型の感光性ガラスペースト組成物である。無機粉体 (G) としては、セラミック粉末、黒色顔料及び導電性金属粉の少なくとも 1 種を含有する。

【0011】さらに本発明の第二の側面によれば、焼成物パターンの形成方法も提供され、その第一の方法は、前記感光性ガラスペースト組成物を基板に塗布する工程、該塗布層を加熱乾燥してタックフリーの塗膜を形成すると同時に酸を発生させ、前記重合体 (A) の側鎖を脱ブロック化させてカルボン酸を発現させる工程、該塗膜に活性エネルギー線を選択的に照射する工程、非照射部の塗膜をアルカリ水溶液で現像して除去する工程、及び現像後のパターンを焼成する工程を含むことを特徴としている。

【0012】一方、第二の方法は、前記感光性ガラスペースト組成物を基板に塗布する工程、該塗布層を加熱乾燥してタックフリーの塗膜を形成する工程、該塗膜に活性エネルギー線を選択的に照射する工程、照射後に塗膜を加熱し、前記重合体 (A) の側鎖を脱ブロック化させてカルボン酸を発現させる工程、非照射部の塗膜をアルカリ水溶液で現像して除去する工程、及び現像後のパターンを焼成する工程を含むことを特徴としている。このようにして形成される焼成物パターンは、プラズマディスプレイパネルの隔壁パターンや誘電体パターンの他、前記無機粉体 (G) として導電性金属粉を用いた場合には導体パターンとなる。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明に係る感光性ガラスペース

* 化合物、(D) 光重合性モノマー、(E) 希釈溶剤、及び (F) ガラスフリットを含有することを特徴としている。

【化 3】

ト組成物は、アルカリ可溶性のポリカルボン酸樹脂のカルボキシル基を予めブロックしておくことにより、塩基性のガラス成分との反応及びそれに伴う粘度上昇を防ぎ、かつ、ペースト塗布後に加熱により脱ブロック化を生起させることによってカルボキシル基を発現させるものであり、それにより、フォトリソグラフィ技術により容易に大面積の高精細な焼成物パターン形成を可能としたものである。すなわち、本発明に係る感光性ガラスペースト組成物は、皮膜形成成分としての側鎖に前記一般式 (1) で表わされる基を 2 個以上有する重合体

(A) と光重合性モノマー (D) を、活性エネルギー線の照射によりラジカルを発生する化合物 (以下、光重合開始剤という) (B) 及び加熱により酸を発生する化合物 (以下、熱酸発生剤という) (C) と組み合わせて含有することを特徴としている。

【0014】まず、第一の方法では、前記感光性ガラスペースト組成物を基板上に塗布した後、例えば 50℃ 以上に加熱して乾燥することにより、有機溶剤が揮発し、タックフリーの塗膜が形成され、接触露光が可能となる。この時、使用する熱酸発生剤にもよるが、例えば 80℃ 以上に加熱すると、熱酸発生剤 (C) が、熱分解して酸を発生する。この酸の触媒作用により、前記重合体 (A) の側鎖の脱ブロック化が生起し、カルボン酸が発現する。例えば、前記重合体 (A) がポリカルボン酸樹脂のカルボキシル基をモノビニルエーテル化合物でブロックしたものである場合、上記熱酸発生剤 (C) の熱分解によって発生した酸の触媒作用により、ポリカルボン酸樹脂とモノビニルエーテル化合物に分解する。ポリカルボン酸樹脂は側鎖に遊離のカルボキシル基を有するので弱アルカリ水溶液に可溶であり、後の現像工程の際に溶解する成分となる。

【0015】その後、所定の露光パターンを形成したフォトリソマスクを通して活性エネルギー線を選択的に照射すると、光重合開始剤 (B) により照射部の塗膜中に存在する光重合性モノマー (D) のラジカル重合が生じ、照

射部の塗膜が硬化し、弱アルカリ水溶液に対して耐性のある皮膜となる。従って、その後、弱アルカリ水溶液により現像すると、非照射部分の塗膜のみが溶解・除去される。次いで、焼成を行なうことにより、有機成分は焼失し、所定の焼成物パターンが形成される。

【0016】一方、第二の方法は、前記熱酸発生剤

(C)の熱分解による酸の発生及びそれに伴う前記重合体(A)のカルボン酸発現を、現像工程前に生じるようにするものである。この場合、塗布後の加熱はタックフリーの塗膜を形成するための乾燥程度に止め、活性エネルギー線の選択的照射工程後に、熱酸発生剤(C)の熱分解による酸の発生及び重合体(A)のカルボン酸発現を生起し得る条件の加熱工程を実施すればよい。なお、前記した第一の方法においても、塗布後の加熱処理で重合体(A)のカルボン酸発現が不十分な場合には、さらに上記活性エネルギー線照射後の加熱工程を行なうことができる。

【0017】このように、本発明の感光性ガラスペースト組成物で用いる重合体(A)の側鎖のカルボキシル基は、予め前記一般式(1)で示されるようにブロックされているため、ガラス粉と反応することはない。そのため、ガラスペースト組成物が増粘することはない、粘度安定性に優れている。また、熱酸発生剤(C)の熱分解により発生した酸の触媒作用により重合体(A)のカルボン酸が速やかに発現されるので、安定した解像性を示す。しかも、重合体自体は二重結合を含まないため、その後の焼成時の硬化収縮は、従来のネガ型感光性ガラスペースト組成物のように感光性樹脂を用いた場合に比べて大幅に少なくなり、高精細な焼成物パターンを形成できる。また、形成した焼成物パターンの不良率が極めて少なくなることにより、歩留りが大幅に向上する。

【0018】本発明の組成物は、基本的には下記の成分により構成される。

(A)側鎖に前記一般式(1)で表わされる基を2個以上有する重量平均分子量1,000~50,000の重合体、(B)光重合開始剤、(C)熱酸発生剤、(D)光重合性モノマー、(E)希釈溶剤、(F)ガラスフリット、あるいはさらに(G)セラミック粉末(G-1)、黒色顔料(G-2)、導電性金属粉(G-3)等の無機粉体。好適な組成比としては、重合体(A)100重量部当たり、光重合開始剤(B)が2~40重量部、熱酸発生剤(C)が2~40重量部、光重合性モノマー(D)が2~100重量部、及びガラスフリット(F)が10~1,000重量部であり、希釈溶剤(E)はペースト塗布時の所望の粘度に応じて任意の割合で配合できる。セラミック粉末(G-1)や黒色顔料(G-2)を添加する場合には、ガラスフリット(F)100重量部当たり、セラミック粉末(G-1)が1~100重量部、黒色顔料(G-2)が3~50重量部の範囲が好ましい。これらは、(A)、(B)、(C)、

(D)成分の総和に対し(E)、(F)、(G-1)、(G-2)成分の総和が0.5~50倍の比率となるように混合することが好ましい。これらの成分に加え、必要に応じてアクリル系及びシリコン系の消泡・レベリング剤も添加できる。一方、導電性を付与する為に、ガラスフリット(F)に加えてAg, Au, Pd, Ni, Cu, Al, Pt等の導電性金属粉(G-3)を使用することで導電性ペーストにすることも可能である。この場合、導電性金属粉(G-3)の添加量は、上記(A)、(B)、(C)、(D)、(E)、(F)、(G-1)及び(G-2)からなる上記組成比の組成物に対し導電性を付与するに十分な量で任意に選択できる。

【0019】本発明に用いる重合体(A)は、側鎖に前記一般式(1)で表わされる基を2個以上有する重合平均分子量1,000~50,000の重合体であるが、好適な態様としては、固形分酸価が60~300mg KOH/gのポリカルボン酸樹脂に、モノビニルエーテル化合物を付加反応せしめた樹脂がある。上記重合体の重量平均分子量が1,000未満の場合、乾燥塗膜の強度がなくなり、現像時に塗膜の剥離等が生じ易くなるので好ましくない。一方、重量平均分子量が50,000を越えた場合、弱アルカリ水溶液による現像ができ難くなるので好ましくない。さらに、上記出発材料のポリカルボン酸樹脂の酸価が60mg KOH/g未満の場合、加熱によって上記重合体から分解、生成するポリカルボン酸樹脂の酸価が低いため、塗膜の活性エネルギー線非照射部は弱アルカリ水溶液による現像ができ難くなり、一方、酸価が300mg KOH/gを越えた場合、塗膜の活性エネルギー線照射部の耐現像性が得られ難くなるので好ましくない。

【0020】前記ポリカルボン酸樹脂は、1分子中に少なくとも2個のカルボキシル基を有する皮膜形成性の重合体であり、例えば、(メタ)アクリル酸(アクリル酸、メタクリル酸及びそれらの混合物を総称する用語である。なお、後述する(メタ)アクリレートについて同様である。)、クロトン酸、イタコン酸等の重合性不飽和単量体の単独重合体、該カルボキシル基含有単量体と他の共重合可能な単量体との共重合体、ポリビニルアルコール等のポリオールに酸無水物を付加させた樹脂、分子鎖中及び/又は分子末端にカルボキシル基を有するポリエステル系、ポリウレタン系、ポリアミド系などの樹脂等が挙げられるが、これらの中でも、(メタ)アクリル酸を8~40重量%含む共重合樹脂が好ましい。共重合モノマーとしては、スチレン、クロロスチレン、 α -メチルスチレン等の非置換又は置換スチレン；置換基としてメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル、アミル、2-エチルヘキシル、オクチル、カプリル、ノニル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、シクロヘキシル、イソボルニ

ル等のアルキル類、メトキシエチル、ブトキシエチル等のアルコキシアルキル類、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル等のヒドロキシアルキル類などの置換基を有するアクリレート、メタクリレート又はフマレート；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコールのモノアクリレート又はモノメタクリレート；酢酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のオレフィン類；アクリロニトリル等が挙げられ、これらを単独で又は2種類以上を混合して用いることができる。しかし、焼失性の面から、ベンゼン環を含まない（メタ）アクリレート類を使用することがより好ましい。上記ポリカルボン酸樹脂中の（メタ）アクリル酸の含有率が8重量%未満の場合、得られる共重合樹脂の酸価が小さくなり、塗膜の活性エネルギー線非照射部は弱アルカリ水溶液による現像ができ難くなるので好ましくない。一方、（メタ）アクリル酸の含有率が40重量%を越えた場合、充分な塗膜の耐現像性が得られるように、モノビニルエーテル化合物の付加量を制御することが困難になるので好ましくない。

【0021】前記ポリカルボン酸樹脂に付加させる反応化合物の一つであるモノビニルエーテル化合物としては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソプロピルエーテル、ビニル-*n*-プロピルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニル-*n*-ブチルエーテル、ビニル-*t*-ブチルエーテル、ビニル-*n*-アミルエーテル、ビニルイソアミルエーテル、ビニル-*n*-オクタデシルエーテル、エチレングリコールブチルビニルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルビニルエーテルなどが挙げられ、また、3, 4-ジヒドロ-2H-ピランのような環状ビニルエーテルも含まれる。これらの中でも、沸点が30~200℃のモノビニルエーテル化合物が好ましい。モノビニルエーテル化合物の沸点が30℃未満の場合、前記重合体（A）の合成の際にポリカルボン酸樹脂に付加し難くなる。一方、沸点が200℃を越えた場合、塗膜の加熱処理時、前記重合体（A）の熱分解によって生成したモノビニルエーテル化合物が同時に生成したポリカルボン酸樹脂に再付加する可逆反応が起こり、塗膜の活性エネルギー線非照射部が弱アルカリ水溶液で現像でき難くなるため、好ましくない。

【0022】これらのモノビニルエーテル化合物は、適当な触媒中、常温~100℃でポリカルボン酸樹脂と反応し、前記重合体（A）が生成される。この合成反応は無触媒下でも進行するが、必要に応じて、微量の酸触媒や層間移動触媒等を用いることができる。ポリカルボン酸樹脂のカルボキシル基に対するモノビニルエーテル化合物の付加率は50%以上が好ましい。付加率が50%未満の場合、塗膜の活性エネルギー線照射部の弱アルカ

リ水溶液に対する耐現像性が不十分となり、良好なパターンが形成され難くなるため好ましくない。さらに、遊離カルボン酸が加熱時の分解触媒になったり、ガラスペーストの安定性を阻害するため、モノビニルエーテル化合物の付加率を90%以上に上げることが好ましい。

【0023】本発明に用いる光重合開始剤（B）としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインとベンゾインアルキルエーテル類；アセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1, 1-ジクロロアセトフェノン等のアセトフェノン類；2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン等の α -アミノアルキルフェノン類；2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-*t*-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノン等のアントラキノン類；2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類；ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド等のベンゾフェノン類；ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド等のアシルフォスフィン類；特開平10-81838号公報に示される可視領域に吸収を持つカチオン染料と4級ホウ素系増感剤を組み合わせたものなどのオニウムボレート錯体；ビス(η 5-2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2, 6-ジフロロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウムなどのメタロセン化合物などが挙げられる。これら公知慣用の光重合開始剤は単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。また、これらの光重合開始剤（B）は、N, N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N, N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、ベンチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の三級アミン類のような公知慣用の光増感剤の1種あるいは2種以上と組み合わせ用いることができる。

【0024】また、本発明に用いる熱酸発生剤（C）としては、 α -フェニルベンジル-4-シアノピリジウムヘキサフロロアンチモネート、 α -フェニルベンジル-2-ビニルピリジウムヘキサフロロアンチモネート、 α -フェニルベンジル-2-(4-クロロベンジル)ピリジウムヘキサフロロアンチモネート、 α -フェニルベンジル-4-ベンゾイルピリジウムヘキサフロロアンチモネート、 α -フェニルベンジル-4-シアノピリジウム

ヘキサフロロフォスフェイト、 α -フェニルベンジル-4-シアノピリジウムテトラフロロボレート、ベンジル-4-シアノピリジウムヘキサフロロアンチモネート、1-(4-メトキシベンジル)-4-シアノピリジウムヘキサフロロアンチモネート、1-(4-メチルベンジル)-4-シアノピリジウムヘキサフロロアンチモネート、1-(4-メチルベンジル)-2-クロロピリジウムテトラフロロフォスフェイト等のピリジニウム塩類；ベンジルテトラメチレンスルホニウムヘキサフロロアンチモネート、ベンジルテトラメチレンスルホニウムヘキサフロロフォスフェイト、p-メトキシベンジルテトラメチレンスルホニウムヘキサフロロアンチモネート、p-メトキシベンジルテトラメチレンスルホニウムヘキサフロロフォスフェイト、1-ナフチルメチルテトラメチレンスルホニウムヘキサフロロフォスフェイト、1-ナフチルメチルテトラメチレンスルホニウムヘキサフロロアンチモネート、p-アセチルベンジルテトラメチレンスルホニウムヘキサフロロアンチモネート、p-カルボキシ-4-ヒドロキシベンジルテトラメチレンスルホニウムヘキサフロロアンチモネート、o-スルホニルベンジルテトラメチレンスルホニウムヘキサフロロアンチモネート、 α -フェニルベンジルジメチルスルホニウムヘキサフロロアンチモネート、 α -フェニルベンジルテトラメチレンスルホニウムヘキサフロロアンチモネート、 α -フェニルベンジレンジエチルスルホニウムヘキサフロロアンチモネート等のスルホニウム塩類；N-(メチルベンジル)-N,N-ジメチルアニリウム-p-ドデシルベンゼンスルホネート、N-(α 、 α -ジメチルベンジル)-4-クロロピリジウム-p-ドデシルベンゼンスルホネート等のスルホン酸塩類；p-トルエンスルホン酸(1-メチルエチル)、p-トルエンスルホン酸(シクロヘキシル)、p-トルエンスルホン酸(1-プロピルブチル)、p-トルエンスルホン酸(1-プロピルオクチル)等のスルホン酸エステル類などが挙げられる。

【0025】本発明で光重合性モノマー(D)は組成物に光硬化性を付与するために、さらには現像性を向上させるために用いられる。光重合性モノマー(D)としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリウレタンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキシド変性トリアクリレート、トリメチロールプロパンプロピレンオキシド変性トリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート及び上記アクリレートに対応する各メタクリレート類、多塩基酸と

ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとのモノ、ジ、トリ、又はそれ以上のポリエステルなどが挙げられ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0026】本発明に用いる希釈溶剤(E)は、組成物に加えることによって、粘度を調整し、流動性を与え容易に塗布工程を可能とし、次いで乾燥させて造膜し、接触露光を可能とするために用いられる。具体的には、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類；セロソルブ、メチルセロソルブ、カルビトール、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどの酢酸エステル類；エタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコール類；オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素；石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサなどの石油系溶剤が挙げられ、これらの溶剤を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0027】本発明の感光性ガラスペースト組成物に用いるガラスフリット(F)としては、軟化点が300~600℃の低融点ガラスフリットが用いられ、酸化鉛、酸化ビスマス、又は酸化亜鉛を主成分とするものが好適に使用できる。また、低融点ガラスフリットとしては、ガラス転移温度が300~550℃、熱膨張係数 $\alpha_{300}=70\sim90\times10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ のものを好ましく、また、解像度の点から平均粒径20 μm 以下のもの、好ましくは5 μm 以下のものを好ましい。

【0028】酸化鉛を主成分とするガラス粉末の好ましい例としては、酸化物基準の重量%で、PbOが48~82%、B₂O₃が0.5~22%、SiO₂が3~32%、Al₂O₃が0~12%、BaOが0~10%、ZnOが0~15%、TiO₂が0~2.5%、Bi₂O₃が0~25%の組成を有し、軟化点が420~590℃である非結晶性フリットが挙げられる。

【0029】酸化ビスマスを主成分とするガラス粉末の好ましい例としては、酸化物基準の重量%で、Bi₂O₃が35~88%、B₂O₃が5~30%、SiO₂が0~20%、Al₂O₃が0~5%、BaOが1~25%、ZnOが1~20%の組成を有し、軟化点が420~590℃である非結晶性フリットが挙げられる。

【0030】酸化亜鉛を主成分とするガラス粉末の好ま

しい例としては、酸化物基準の重量%で、ZnOが25～60%、K₂Oが2～15%、B₂O₃が25～45%、SiO₂が1～7%、Al₂O₃が0～10%、BaOが0～20%、MgOが0～10%の組成を有し、軟化点が420～590℃である非結晶性フリットが挙げられる。

【0031】本発明の感光性ガラスペースト組成物では、焼成後の形状安定化のため、ガラスフリット(F) 100重量部当たり1～100重量部のセラミック粉末(G-1)を添加できる。セラミック粉末としては、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化バリウム、酸化亜鉛、酸化カルシウムなどが挙げられ、単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。これらのセラミック粉末は、解像度の点から平均粒径20μm以下、好ましくは5μm以下のものを用いることが好ましい。

【0032】本発明の組成物では、焼成後の黒色度向上のため、ガラスフリット(F) 100重量部当たり3～50重量部の黒色顔料(G-2)を添加できる。黒色顔料としては、Cu、Fe、Cr、Mn、Co等の酸化物の2種以上を主成分として含む金属酸化物黒色顔料を好適に用いることができ、例えばスピネル構造のCuO-Cr₂O₃、CuO-Fe₂O₃-Mn₂O₃、CuO-Fe₂O₃-Cr₂O₃などが挙げられる。黒色顔料の平均粒径としては、解像度の点より20μm以下、好ましくは5μm以下のものを用いる。一方、黒色度の点からは、平均粒径1.0μm以下、好ましくは0.6μm以下のものが好適である。

【0033】なお、本発明で用いる無機粉体は、10ミクロン以下の粒径のものが好適に使用されるため、2次凝集防止、分散性の向上を目的として、無機粉体の性質を損わない範囲でシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤等で予め表面処理したものをを用いたり、組成物をペースト化する時点で上記処理剤を添加することができる。

【0034】本発明の感光性ガラスペースト組成物を導電性ペーストとして処方する場合、無機粉体として銀、金、銅、パラジウム、白金、アルミ、ニッケル等やこれらの合金及び/又はガラス微粒子等の無機微粒子にこれらを被覆したものなどの導電性金属粉(G-3)を用いることができる。これら導電性金属粉は、単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができ、平均粒径としては解像度の点から10μm以下、好ましくは5μm以下の粒径が好適である。また、これらの金属微粒子は、球状、ブロック状、フレーク状、デンドライト状の物を単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。また、これらの金属微粒子の酸化防止、組成物内での分散性向上、現像性の安定化のため、特にAg、Ni、Alについては脂肪酸による処理を行うことが好ましい。脂肪酸としては、オレイン酸、リノール酸、リ

ノレン酸、ステアリン酸等が挙げられる。なお、コントラストを上げるために黒色下層と白色上層の二層の導体回路パターンを形成する場合、下層形成用のガラスペースト組成物には導電性金属粉と黒色顔料を併用する。

【0035】導電性金属粉(G-3)の配合量は、前記(A)、(B)、(C)、(D)成分の合計量100重量部当たり25～1,000重量部となる割合が適当である。金属粉の配合量が上記範囲よりも少ない場合、導体回路の線幅収縮や断線を生じ易くなり、一方、上記範囲を超えて多量に配合すると、光の透過を損ない、十分な解像性が得られ難くなる。さらに焼成後の皮膜の強度、基板への密着性向上のために、前記したようなガラスフリット(F)は、導電性金属粉(G-3) 100重量部当たり5～30重量部の範囲で添加することが好ましい。

【0036】本発明の感光性ガラスペースト組成物は、その所望の特性を損なわない範囲で、さらに必要に応じて、導電性金属粉の酸化を防止するための公知慣用の酸化防止剤や、保存時の熱的安定性を向上させるための熱重合禁止剤、焼成時における基板との結合成分としての金属酸化物、ケイ素酸酸化物、ホウ素酸酸化物などの微粒子、及び塗膜の平滑化や印刷後の泡消えを向上させるための消泡・レベリング剤を添加することもできる。

【0037】本発明のガラスペースト組成物を用いてプラズマディスプレイパネルの隔壁パターン、導体回路パターン等を形成する場合、該ガラスペースト組成物をスクリーン印刷法、バーコーター、ブレードコーターなどでプラズマディスプレイパネルのガラス基板上に塗布する。次に、指触乾燥性を得るために熱風循環式乾燥炉等で希釈溶剤を50℃以上で蒸発させる。そのときに前記熱酸発生剤(C)を熱分解させるには、加熱温度は80℃以上が望ましい。この時、前記重合体(A)のカルボキシル基をブロックしていた基が、加熱により熱酸発生剤(C)から発生した酸の触媒作用により脱ブロック化してはずれ、ポリカルボン酸樹脂に熱分解される。その後、選択的露光、現像、及び焼成を行って所定の焼成物パターンを形成する。

【0038】露光工程としては、所定の露光パターンを有するフォトマスクを用いた接触露光及び非接触露光が可能であるが、解像度の点からは接触露光が好ましい。また、露光環境としては、真空中又は窒素雰囲気下が好ましい。露光光源としては、ハロゲンランプ、高圧水銀灯、レーザー光、メタルハライドランプ、ブラックランプ、無電極ランプなどが使用される。

【0039】また、露光後に再加熱して、熱酸発生剤(C)の分解反応を生起又はさらに促進させることもできる。このときの加熱工程としては、約60～150℃で5～60分、好ましくは80～120℃で5～30分加熱する。この工程は乾燥工程で代用することもできる。

【0040】現像工程としてはスプレー法、浸漬法が用いられる。現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、珪酸ナトリウムなどのアルカリ金属水溶液や、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミン水溶液が好適に用いられるが、前記重合体(A)の熱分解によって生成した組成物中のポリカルボン酸樹脂のカルボキシル基がケン化され、非露光部が除去されれば良く、上記のような現像液に限定されるものではない。また、現像後に不要な現像液の除去のため、水洗や酸中和を行うことが好ましい。

【0041】続いて焼成工程として、現像後の基板を空气中又は窒素雰囲気下で約380～600℃の加熱処理を行い、焼成物パターンを形成する。またこの時、焼成工程の前段階として、約300～500℃に加熱してその温度で所定時間保持し、有機物を除去する工程を入れることが好ましい。

【0042】

【実施例】以下に実施例を示して本発明について具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものではないことはもとよりである。なお、「部」および「%」とあるのは、特に断りがない限り全て重量基準である。

【0043】樹脂合成例

温度計、攪拌器、滴下ロート、及び還流冷却器を備えたフラスコに、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル362.7部とアゾビスイソブチロニトリル11.5部を入れ、75℃に加熱せしめた。そこに、アクリル酸72.0部、メタクリル酸メチル330部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート65.5部の混合溶液を3時間かけて滴下した。その後、さらに4時間攪拌し、樹脂溶液を得た。得られた共重合樹脂は、重量平均分子量が21,000で、酸価が118mg KOH/gであった。この樹脂溶液を常温まで冷却後、ビニルイソブチルエーテル150部を加え、50℃で48時間反応させることにより、上記樹脂のカルボキシル基の95%にビニルイソブチルエーテルが付加したことを酸価の測定により確認した。この反応溶液中に残存している未反応のビニルイソブチルエーテルをエバポレーターにより除去し、樹脂溶液を得た。この樹脂溶液をAワニスと称す。

【0044】実施例1～5

上記樹脂合成例にて得られたAワニスをを用い、表1に示す組成比にて配合し、攪拌機にて攪拌後、3本ロールミルにて練肉し、ペースト化を行った。この際使用するガラスフリットとしては、平均粒径2.5μmのものを使用した。また、黒色顔料としては、平均粒径1μmのアサヒ化成工業(株)製耐熱ブラック#3900を使用した。

【0045】基板作製方法1：上記実施例1～4で調製した各ガラスペースト組成物については、下記条件にて評価基板を作製した。ガラス基板の片面全面に、300

メッシュのポリエステルスクリーンを用い、調製後1時間経過後の組成物を塗布する。次に熱風循環式乾燥炉を用い、100℃で30分間乾燥させる。次に、ライン幅50μmとなる格子パターンのネガフィルムを用い、光源をメタルハライドランプとし、組成物上の積算光量が500mJ/cm²となるように露光する。その後、液温30℃の1wt%Na₂CO₃水溶液を用いて現像を行ない、水洗する。最後に、空気中にて450℃で30分放置後、空気中にて530℃で30分焼成する。

【0046】基板作製方法2：上記実施例5で調製したガラスペースト組成物については、下記条件にて評価基板を作製した。ガラス基板の片面全面に、300メッシュのポリエステルスクリーンを用い、調製後1時間経過後の組成物を塗布する。次に熱風循環式乾燥炉を用い、80℃で10分間乾燥させる。次に、ライン幅50μmとなる格子パターンのネガフィルムを用い、光源をメタルハライドランプとし、組成物上の積算光量が500mJ/cm²となるように露光する。次いで、熱風循環式乾燥炉を用いて120℃で10分間加熱する。その後、液温30℃の1wt%Na₂CO₃水溶液を用いて現像を行ない、水洗する。最後に、空気中にて450℃で30分放置後、空気中にて530℃で30分焼成する。

【0047】性能評価：

(1) 保存安定性

前記実施例1～4で調製した各組成物について、調製後、1時間経過後と24時間経過後の粘度安定性を評価した。(実施例5は実施例3と同一組成(基板作製方法のみ異なる)のため除く。)

○：安定

△：増粘の傾向あり

【0048】(2) ライン残存性

前記実施例1～5の各組成物を用いて作製した評価基板について、現像後のライン残存性を評価した。

○：良好

△：一部溶解あり

【0049】(3) スペース現像性

前記実施例1～5の各組成物を用いて作製した評価基板について、現像後のライン間のスペース現像性を評価した。

○：良好

△：僅かに現像残りあり

×：現像不可

【0050】(4) 焼成後ライン形状

前記実施例1～5の各組成物を用いて作製した評価基板について、焼成後のパターンのクラック有無を評価した。

○：クラック無し

△：クラック発生

【0051】上記評価結果を表1に併せて示す。

【表1】

組成（重量部） 及び特性	実施例No.				
	1	2	3	4	5
A ワニス（固形分）	100	100	100	100	100
光重合開始剤 *1)	10	10	10	10	10
熱酸発生剤 (C-1) *2)	10	10	—	—	—
熱酸発生剤 (C-2) *3)	—	—	10	10	10
光重合性モノマー *4)	20	20	20	20	20
希釈溶剤 *5)	50	50	50	50	50
ガラスフリット *6)	600	20	600	20	600
黒色顔料 *7)	50	—	50	—	50
銀粉末 *8)	—	400	—	400	—
消泡剤 *9)	3	3	3	3	3
保存安定性 (24 時間後)	○	○	○	○	○
基板作製方法	1	1	1	1	2
ライン残存性	○	○	○	○	○
スペース現像性	△	○	○	○	△
焼成後ライン形状	△	○	○	○	○
比抵抗 ($\times 10^{-9} \Omega \cdot \text{cm}$)	—	4.0	—	3.8	—
備考	*1) 2-メチル-1[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オール *2) α -フェニルベンジル-2-(4-クロロベンジル)ピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート *3) ベンジルテトラメチレンスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート *4) ベンタエリスリトールトリアクリレート *5) ジプロピレングリコールモノメチルエーテル *6) PbO:70%、BaO ₃ :1.5%、SiO ₂ :23%、Al ₂ O ₃ :1.5%、BaO:4%の組成を有し、軟化点 522℃の非結晶性フリット *7) アサヒ化成工業（株）製、耐熱ブラック#3900 *8) 平均粒径 1 μm *9) 信越化学工業（株）製、KS-66				

【0052】

【発明の効果】以上のように、本発明のネガ型感光性ガラスペースト組成物は、カルボキシル基をブロックした樹脂を用いる為、ガラスフリットと反応して増粘することがなく、安定性に優れ、また加熱工程時に熱酸発生剤の熱分解により発生した酸の触媒作用により、速やかにカルボン酸が発現され、高い解像性を示す。また、この重合体は二重結合を含まない為、焼成時の硬化収縮が緩和される。従って、プラズマディスプレイパネルの作製にあたり、高精細な隔壁パターン、導体回路パターン、ブラックマトリックスパターンなどの焼成物パターンを高歩留りで生産性良く形成できる。

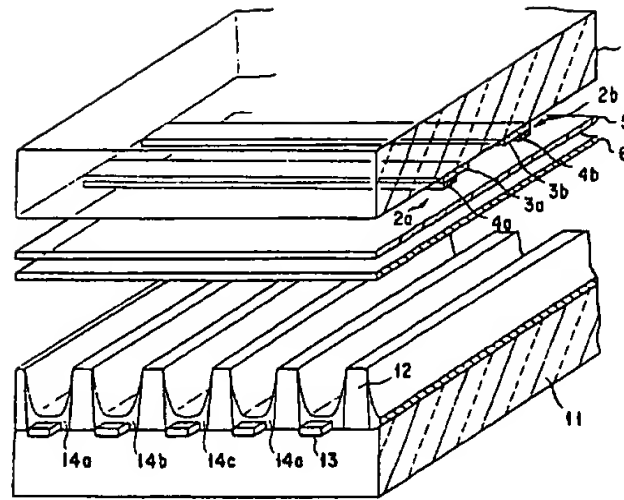
【図面の簡単な説明】

【図1】面放電方式のAC型PDPの部分分解斜視図である。

【符号の説明】

- 1 前面ガラス基板
- 2 a, 2 b 表示電極
- 3 a, 3 b 透明電極
- 4 a, 4 b バス電極
- 5 誘電体層
- 6 保護層
- 11 背面ガラス基板
- 12 リブ
- 13 アドレス電極
- 14 a, 14 b, 14 c 蛍光体膜

【図 1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

H 0 1 J 9/20

11/02

// C 0 9 D 4/00

識別記号

F I

H 0 1 J 9/20

11/02

C 0 9 D 4/00

テーマコード* (参考)

A

B